Einwirkung der Chloride des Phosphors auf Ortho-, Meta-, und Paramethylsalicylsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

bei der

philosophischen Fakultät

der Rheinischen Friedrichs-Wilhelms-Universität zu Bonn

eingereicht und mit den beigefügten Thesen verteidigt

am 28. Juli 1893, Mittags 12 Uhr

von

Ernst Schroeder

aus Oberlahnstein a. Rh.

Opponenten:

Robert Stollé, cand. phil.

Dr. E. M. G. Parlato, Vorlesungsassistent am chem. Institut der Universität Bonn.

Julius Monfort, cand. phil.

Bonn,

Universitäts-Buchdruckerei von Carl Georgi.

1893.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547419_0029

Durch die Untersuchungen, die Anschütz[1]) teils in Gemeinschaft mit G. D. Moore[2]) und teils mit W. O. Emery[3], ausführte, ist man mit der Wirkungsweise von Phosphorpentachlorid auf die Monoxybenzoesäuren bekannt geworden, sowie mit der Art und Weise, wie sich Phosphortrichlorid mit Salicylsäure umsetzt.

Nimmt man die Salicylsäure als Beispiel, so wirkte PCl_5 auf dieselbe folgendermassen ein.

Die Reaktion verläuft in zwei Phasen. Zunächst entsteht das Chlorid der Salicylsäure neben Phosphoroxychlorid. Aus diesen beiden Substanzen bildet sich das Endprodukt in der zweiten Phase der Reaktion, was durch folgende Gleichungen erläutert werden möge.

I. Phase:

$$C_6H_4\begin{cases}1\ COOH\\2\ OH\end{cases} + PCl_5 = C_6H_4\begin{cases}1\ COCl\\2\ OH\end{cases} + POCl_3 + HCl.$$

II. Phase:

$$C_6H_4\begin{cases}1\ COCl\\2\ OH\end{cases} + POCl_3 = C_6H_4\begin{cases}1\ COCl\\2\ OPOCl_2\end{cases} + HCl.$$

Es war also dem langen Streit über das Verhalten von Phosphorpentachlorid zur Salicylsäure durch diese experimentellen Versuche, sowie durch die rich-

---

1) Ann. 1885, **228** Seite 308.
2) Ann. 1887, **239** Seite 314.
3) Ann. 1887, **239** Seite 301.

tige Interpretation des Vorganges, ein Ende gemacht worden.

Phosphortrichlorid lieferte nur mit Salicylsäure ein leicht fassbares Umsetzungsprodukt. Die Einwirkung verlief nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}1\,COOH\\2\,OH\end{cases} + PCl_3 = C_6H_4\begin{cases}1\,COO\\2\,O\end{cases}>PCl + 2HCl.$$

Vor kurzem ist es nun Anschütz[1]) gelungen, auch die Bedingungen aufzufinden, unter denen Phosphoroxychlorid in glatter Weise auf die Salicylsäure einwirkt.

Er zeigte, dass aus Salicylsäure zwei Salicylide entstehen und dass die Methylsalicylsäuren Kresotide liefern.

Diese Erfolge machten es wünschenswert, auch die Einwirkung von PCl_5 und PCl_3 auf die m.-, p.- und o.-Methylsalicylsäure, die bisher noch nicht in den Kreis der Versuche gezogen worden waren, zu untersuchen.

Auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Anschütz habe ich mich daher dieser Arbeit unterzogen.

Meine vorliegende Arbeit zerfällt in folgende Teile.

A. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die m.-, p.- und o.-Methylsalicylsäure.

I. PCl_5 auf die m.-Methylsalicylsäure
($COOH : OH : CH_3 = 1 : 2 : 4$)

II. PCl_5 auf die p.-Methylsalicylsäure
($COOH : OH : CH_3 = 1 : 2 : 5$)

---

1) Ann. 1839, **273** Seite 73.

III. PCl_5 auf die o.-Methylsalicylsäure
(COOH : OH : CH_3 = 1 : 2 : 3).

B. Einwirkung von PCl_3 auf die m.-, p.- und o.-Methylsalicylsäure.

I. PCl_3 auf die m.-Methylsalicylsäure
(COOH : OH : CH_3 = 1 : 2 : 4)
II. PCl_3 auf die p.-Methylsalicylsäure
(COOH : OH : CH_3 = 1 : 2 : 5)
III. PCl_3 auf die o.-Methylsalicylsäure
(COOH : OH : CH_3 = 1 : 2 : 3).

A. PCl_5 auf m.-, p.- und o.-Methylsalicylsäure.

Da die o.-Methylsalicylsäure bei dieser Reaktion verwickeltere Verhältnisse zeigte als die m.- und p.-Säure, so habe ich die Untersuchung der beiden letzteren Säuren zuerst ausgearbeitet und werde dieselben daher auch zuerst abhandeln.

Die Kresotinsäure, die zu den Versuchen verwendet wurde, war, um sie von dem der käuflichen Säure anhaftenden m.-Kresol zu trennen, aus siedendem Wasser umkrystallisiert worden. Durch längeres Verweilen in einem Trockenschrank wurde sie alsdann bei 105° getrocknet, worauf sie den konstanten Schmelzpunkt 177° zeigte.

I. Einwirkung von PCl_5 auf die m.-Methylsalicylsäure, m.-Chlorcarbonylphenylmethylorthophosphorsäuredichlorid.

37 gr dieser Säure wurden mit 52 gr reinem und absolut trockenem Phosphorpentachlorid (aequimol. Menge + 1,3 gr Überschuss) am Rückflusskühler in Reaktion gebracht. Sobald man die beiden Agentien durch Schütteln möglichst innig gemischt hatte, trat

in der Kälte zuerst eine langsame, dann heftige Einwirkung ein. Die Salzsäure entwickelte sich in Strömen, während sich das Gemisch der beiden festen Körper verflüssigte.

Das Reaktionsprodukt stellte eine gelbe, an der Luft heftig rauchende Flüssigkeit dar.

Die abgespaltene Salzsäuremenge betrug 17,56 g, berechnet waren 18,02 g, also eine Differenz von 0,46 g.

Zur Reinigung wurde der neue Körper der fraktionierten Destillation unterworfen. Unter gewöhnlichem Druck gingen bei einer Badtemperatur von 125°

6,6 g Phosphoroxychlorid

gemengt mit Phosphorpentachlorid über. War dieses entfernt, so wurde die Destillation unter vermindertem Druck fortgesetzt.

Bei einer Badtemperatur von 200—202° und 184—186° innerer Temperatur ging eine schwach gelb gefärbte, ölige Füssigkeit unter einem Druck von 13 mm über.

Der Rückstand betrug 19,50 gr, war also verhältnissmässig gering und wurde nicht weiter beachtet.

Bei nochmaliger Rektifikation destillierte der neue Körper unter 12 mm Druck bei 184,6°—185,4° innerer und 199° äusserer Temperatur.

Das Endprodukt ist eine wasserklare, dickflüssige, stark lichtbrechende Flüssigkeit. An feuchter Luft zersetzt sie sich leicht unter Salzsäureabspaltung.

Die Ausbeute betrug 51,12 g, was 72% der Theorie entspricht.

Zur Analyse wurde eine bei 184,6—185,4° siedende Fraktion verwandt. Bei dem Einfüllen und Abwiegen der Substanz musste man peinliche Vorsicht walten lassen, da sich das Chlorid sehr leicht an feuchter

Luft zersetzt. In der ersten Zeit wurden daher immer zu hohe Werte für Kohlenstoff erzielt, während für Chlor in der Regel zu niedrige Zahlen gefunden wurden. Zuweilen unterschieden sich die gefundenen Zahlenwerte von der Berechnung um 1—1,5 %. Die Substanz füllte ich daher vermittelst einer, an dem Aufbewahrungsgefäss angeschmolzenen Kapillare in ein absolut trockenes, vorher gewogenes Fläschchen mit eingeschliffenem Stopfen und brachte dasselbe sofort in einen mit P_2O_5 gefüllten Exsikkator. Das Abwiegen geschah schnell, da öfters, wenn der Stopfen des Fläschchens nicht gut schloss, eine Zersetzung an der Oberfläche der Substanz eintrat. Die Verbrennung selbst wurde mit Bleichromat und unter Vorlegung einer Silberspirale vorgenommen.

Bei Beobachtung dieser Vorsichtsmassregeln ist es mir gelungen einigermassen auf die erwartete Formel stimmende Zahlenwerte zu erhalten.

0,3715 g ergaben mit Bleichromat verbrannt 0,4605 CO_2 und 0,077 H_2O.

0,47025 g ergaben 0,579 CO_2 und 0,1056 H_2O.

Die Chlor- und Phosphorbestimmungen wurden nebeneinander durch Glühen mit gebranntem Marmor ausgeführt.

0,6625 g ergaben 0,983 AgCl und 0,254 $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet für die Formel:

$C_8H_6O_3Cl_3P$.		Gefunden		
		1	2	3
C	33,39	33,80	33,58	—
H	2,08	2,30	2,49	—
Cl	37,04	—	—	36,63
P	10,78	—	—	10,70
O	16,71	—	—	—
	100,00			

Bei den Chlor- und Phosphorbestimmungen habe ich der Methode mit CaO den Vorzug gegeben, da bei der Zersetzung nach Carius sehr hohe Temperaturen nötig waren, um eine vollständige Zerlegung des Chlorides herbeizuführen und dadurch sehr oft ein Platzen der Einschmelzröhren verursacht wurde.

Es liegt also hier das, dem Salicylsäureabkömmling $C_6H_4\begin{cases}1\ COCl\\2\ OPOCl_2\end{cases}$ entsprechende Clorid vor.

Mit ersterem wurden von Anschütz und Moore [1]) die im folgenden schematisch zusammengestellten Versuche ausgeführt.

$$C_6H_4\begin{cases}1\ COCl\\2\ OPOCl_2\end{cases}\begin{cases}\xrightarrow{\substack{COOH\\COOH}} C_6H_4\begin{cases}1\ COCl\\2\ OPO_2.\end{cases}\\ \xrightarrow{H_2O} C_6H_4\begin{cases}1\ COOH\\2\ OPO(OH)_2.\end{cases}\\ \xrightarrow{PCl_5} C_6H_4\begin{cases}1\ CCl_3\\2\ OPOCl_2.\end{cases}\end{cases}$$

Diese Reaktionen wurden daher auch mit dem Kresotinsäureabkömmling versucht.

1. Einwirkung von entwässerter Oxalsäure auf das Chlorid $C_6H_4\begin{cases}1\ COCl\\2\ OPOCl_2\\4\ CH_3\end{cases}$; Darstellung des m.-Chlorcarbonylphenylmethylmetaphosphorsäureaethers.

Nachdem die Gerhardt'sche Reaktion die Einwirkung von entwässerter Oxalsäure auf Phosphorpentachlorid betreffend, von Anschütz und Moore verallgemeinert und auf die von ihnen gefundenen Chloride der Salicylsäure sowie m.- und p.-Oxybenzoë-

1) Ann. 1887, **239.**

säure mit Erfolg angewandt worden war, wiederholte ich dieselbe bei dem von mir erhaltenen Chlorid aus m.-Methylsalicylsäure. Die Einwirkung verlief, wie bei der Salicylsäure, nach der Gleichung:

$$\text{m.}\,C_6H_3\begin{cases}1\,COCl\\2\,OPOCl_2\\4\,CH_3\end{cases} + \begin{matrix}CO_2H\\|\\CO_2H\end{matrix} = C_6H_3\begin{cases}1\,COCl\\2\,OPO_2\\3\,CH_3\end{cases} + \begin{matrix}CO_2\\CO\end{matrix} + HCl.$$

15 g reines Chlorid wurden mit 4,7 g vorsichtig entwässerter Oxalsäure in einem Fraktionskölbchen zusammengebracht. Die Abflussröhre war durch ein Chlorkalciumrohr und eine Pipette mit einer gewogenen Wasservorlage verbunden und wurde das Kölbchen mittelst eines Paraffinbades erwärmt.

Bei einer Temperatur von 110 ° trat die Reaktion ein unter heftiger CO_2-, CO- und HCl-Abspaltung. Hat die Einwirkung einmal begonnen, so verläuft sie im weiteren sehr heftig. Daher muss das Kölbchen nach Einleitung der Reaktion aus dem Bade herausgenommen werden. Nach Verlauf einer Stunde war die Einwirkung beendigt.

Das Endprodukt ist eine gelbliche Flüssigkeit, die nach einiger Zeit bei gewöhnlicher Temperatur zu einer weissen Krystallmasse erstarrt. Im luftverdünnten Raume siedete der neue Aether bei einer äusseren Temperatur von 215—220 ° und einer inneren von 195,4—196,2 ° unter 14 mm Druck.

Da die Siedepunkte des Chlorides $C_6H_3\begin{cases}1\,COCl\\2\,OPOCl_2\\4\,CH_3\end{cases}$ und des neuen Aethers sehr nahe beisammen liegen, so war es mir, trotz des einheitlichen Aussehens des krystallinischen Produktes und trotz des konstanten Siedepunktes, jedoch nicht möglich, eine analysenreine Fraktion zu erzielen.

Die Werte für Kohlenstoff waren immer um

1,5—2 % zu niedrig, während für Chlor durchschnittlich zu hohe Zahlen gefunden wurden. Augenscheinlich war der neue Aether noch durch ursprüngliches Chlorid verunreinigt.

Um nun zu einem reinen Produkt zu gelangen, krystallisierte ich den Körper aus Aether um und bediente mich einer sehr zweckmässigen Art und Weise. Die geschmolzene Krystallmasse goss ich allmählich, vorsichtig in wasserfreien, gut gekühlten Aethylaether. Giesst man die heisse, geschmolzene Masse zu schnell in die Lösungsflüssigkeit, so schäumt dieselbe leicht über, wodurch ein Substanzverlust hervorgerufen wird. Auf die eben erwähnte Weise löste sich der neue Aether leicht auf und krystallisierte in prachtvollen, grossen, tafelförmigen Krystallen von 6—7 mm Durchmesser aus, während das verunreinigende Chlorid in Lösung blieb. Nachdem die Krystallmasse von der Mutterlauge getrennt war, wurde sie im luftverdünnten Raume destilliert, wobei sich derselbe Siedepunkt wie vorher ergab. Der neue Aether ist in der Wärme eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche beim Abkühlen zu einer schönen, weissen Krystallmasse erstarrt.

Die Ausbeute betrug 58 % der Theorie.

Der Schmelzpunkt des Aethers liegt bei ca. 77 °.

Zur Analyse wurde ein durch Krystallisation aus Aether in der beschriebenen Weise gereinigtes Produkt verwandt, das auf die erwartete Formel stimmende Zahlenwerte ergab.

0,262 g Substanz ergaben mit Bleichromat verbrannt 0,397 CO_2 und 0,0675 H_2O.

0,4335 g ergaben 0,655 CO_2 und 0,105 H_2O.

Die Chlor- und Phosphorbestimmungen wurden

nach Carius im geschlossenen Rohr mit Salpetersäure ausgeführt und lieferten folgende Resultate.

0,3443 g Substanz ergaben 0,2105 AgCl und 0,1575 $Mg_2P_2O_7$.

0,45 g ergaben 0,275 AgCl und 0,2105 $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet für die Formel

		Berechnet:			
$C_8H_6O_4PCl$		1.	2.	3.	4.
C	41,31	41,32	41,20	—	—
H	2,58	2,86	2,69	—	—
Cl	15,26	—	—	15,09	15,08
P	13,76	—	—	13,59	13,06
O	27,27	—	—	—	—

2. Einwirkung von H_2O auf das Chlorid

$$C_6H_3\begin{cases}1\ COCl\\2\ OPOCl_2.\\4\ CH_3\end{cases}$$

Darstellung der m.-Carboxylphenylmethyl-orthophosphorsäure.

Die Versuche zu der genannten Säure zu gelangen schlugen verschiedentlich fehl. Zuerst liess ich auf das reine Chlorid drei Moleküle H_2O direkt einwirken. Nachdem das Gemisch eine Zeit gestanden hatte, erfolgte die Reaktion mit grosser Heftigkeit. Auf diese Weise erhielt ich immer ein Gemisch von der erwarteten Phosphorsäure mit zurückgebildeter Kresotinsäure.

Der Versuch, die Reaktion in Benzollösung vor sich gehen zu lassen, lieferte auch nicht das ge-

wünschte Resultat, da das Lösungsmittel das Endprodukt verschmierte.

Ich verfuhr daher folgendermassen:

25,6 g m.-C_6H_3 $\begin{cases} 1\ COCl \\ 2\ OPOCl_2 \\ 4\ CH_3 \end{cases}$ wurden in ätherischer Lösung mit 5,02 g H_2O (3 Mol.) versetzt. Anfangs trat eine leichte Trübung ein, die jedoch bald wieder verschwand. Da sich bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr wenig Salzsäure abspaltete, so wurde auf einem Wasserbade der Aethylaether ganz allmählig abdestilliert. Hierdurch kam das Wasser erst nach und nach in Reaktion mit dem Chlorid und ging die Einwirkung langsam und ruhig von statten. Ist der Aether fast abdestilliert, so scheidet sich ein weisser Krystallschlamm aus. Nach dem Erkalten wurde derselbe von der Mutterlauge abfiltriert und mit Aether gut ausgewaschen.

Der Schmelzpunkt dieses Körpers lag konstant bei 150°.

Die Ausbeute war beinahe quantitativ und ergab 99,3% der Theorie.

Die Reaktion möge durch folgende Gleichung veranschaulicht werden.

$$\text{m.-}C_6H_3\begin{cases} 1\ COCl \\ 2\ OPOCl_2 \\ 4\ CH_3 \end{cases} + 3\,HOH = \text{m.-}C_6H_3\begin{cases} 1\ COOH \\ 2\ OP{=}O{<}^{OH}_{OH} \\ 4\ CH_3 \end{cases} + 3\,HCl.$$

Die Analyse lieferte stimmende Zahlen.

0,206 g Substanz ergaben mit Bleichromat verbrannt 0,3115 CO_2 und 0,0745 H_2O.

0,301 g ergaben 0,4558 CO_2 und 0,0116 H_2O.

0,2545 g ergaben 0,12 g $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet für die Formel:

$C_8H_9O_6P$	Gefunden		
	1	2	3
C 41,37	41,23	41,29	—
H 3,89	4,06	4,28	—
P 13,36	—	—	13,16
O 41,38	—	—	—

Erwärmt man die Säure längere Zeit mit H_2O zum Sieden, so bildet sich die m.-Methylsalicylsäure zurück.

Erhitzt man die Säure im Vakuum über ihren Schmelzpunkt hinüber, so tritt eine lebhafte Wasserabspaltung ein, wahrscheinlich unter Bildung von einer m.-Carboxylphenylmethylmetaphosphorsäure. Die Bildung würde also nach der Gleichung verlaufen:

$$\text{m.-}C_6H_3\begin{cases}1\ COOH\\2\ OPOOH\\ \qquad OH\\4\ CH_3\end{cases} - H_2O = \text{m.-}C_6H_3\begin{cases}1\ COOH\\2\ OPO_2\\4\ CH_3\end{cases}$$

Im Verlaufe der Wasserabspaltung färbt sich die geschmolzene Säure rotbraun und wird zu einer harzigen Schmiere. Es war mir nicht möglich, die Säure rein zu erhalten.

3. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Chlorid

$$\text{m.-}C_6H_3\begin{cases}1\ COCl\\2\ OPOCl_2\\4\ CH_3.\end{cases}$$

Wie oben bereits erwähnt, haben Anschütz und Moore bei der Salicylsäure durch Einwirkung eines zweiten Moleküles Phosphorpentachlorid auf das Chlorid $C_6H_4\begin{cases}COCl\\OPOCl_2\end{cases}$ einen Körper von der Zusammen-

setzung $C_6H_4\begin{cases}1\ CCl_3\\2\ OPOCl_2\end{cases}$ gefunden.

Um zu dem entsprechenden Produkt bei der m.-Kresotinsäure zu gelangen, wurden

54,9 g $C_6H_3\begin{cases}1\ COCl\\2\ OPOCl_2\\4\ CH_3\end{cases}$ mit 39,8 g PCl_5 eingeschmolzen

und so lange auf 165°—170° erhitzt, bis aus der erkalteten Lösung kein Phosphorpentachlorid mehr auskrystallisierte. Dieses war nach ungefähr zweistündigem Erhitzen der Fall.

Die bedeutende Volumvermehrung der Flüssigkeit zeigte die stattgefundene Reaktion an. Das Einwirkungsprodukt ist eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit.

Bei dem Oeffnen des Rohres war nur ein schwacher Druck bemerkbar.

Die Flüssigkeit roch stark nach Phosphoroxychlorid und wurde daher zunächst der Destillation unter gewöhnlichem Druck unterworfen.

Bei einer äusseren Badtemperatur von 95°—125° und einer inneren Temperatur von 76°—112° ging eine leichtbewegliche Flüssigkeit über, welche den unangenehmen Geruch nach $POCl_3$ zeigte. Um den genauen Siedepunkt festzustellen, wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbad noch einmal destilliert. Der Siedepunkt lag zuerst bei 78° und stieg bis 95°, bei welcher letzteren Temperatur die Hauptmenge überging. Der Rest destillierte bei schnell steigender Temperatur schliesslich zwischen 108° und 112°.

Es lag also ein Gemisch von $POCl_3$ und PCl_3 vor und hatte die Reaktion teilweise einen anderen Weg eingeschlagen.

Das, von dem Gemisch getrennte, Reaktionsprodukt wurde im luftverdünnten Raum weiter destilliert.

Bei 184°—185° gingen 8,08 g unverändertes erstes Chlorid über.

Sodann gingen, bei fortwährend steigender, inneren Temperatur, zwischen 185°—221° C. 43,58 g neues Chlorid über, während ein sehr geringer Rückstand von 15,3 g blieb, der nicht weiter berücksichtigt wurde.

Die zwischen 185°—221° siedende Flüssigkeit wurde zur weiteren Reinigung, unter Benutzung eines Vorstosses von Dr. Bredt und Parlato, mit grosser Vorsicht bei einem Druck von 14 mm für sich fraktioniert destilliert.

Während dieses Vorganges stieg, trotz aller Vorsichtsmassregeln, die Siedetemperatur immerwährend, ohne die Möglichkeit zu gestatten, ein konstant siedendes Produkt zu erzielen.

Ich fing daher immer die von zwei zu zwei Graden siedenden Fraktionen auf, konnte aber weder den gewünschten Körper, noch einen anderen, auf eine Formel stimmenden, Körper erhalten.

Die Analysen der verschiedenen Fraktionen ergaben für Kohlenstoff Werte zwischen 30,6—35,83 Prozent und für Wasserstoff zwischen 2,02—3,93.

Jedenfalls hat auch eine Substitution in der Seitenkette stattgefunden, wofür die Entstehung von PCl_3 spricht.

Es ist mir leider bis jetzt noch nicht gelungen, einen Einblick in den Reaktionsverlauf zu gewinnen.

II. Einwirkung von PCl_5 auf die Paramethylsalicylsäure. Darstellung von Parachlorcarbonylphenylmethylorthophosphorsäuredichlorid.

Die Säure, welche zur Darstellung dieses Chlo-

rides angewandt wurde, war aus H_2O umkrystallisiert und durch sorgfältiges Trocknen bei 105° von anhaftender Feuchtigkeit befreit worden.

15 g reine, trockene p.-Methylsalicylsäure vom Schmelzpunkt 150°—151° wurden mit 21 g Phosphorpentachlorid in einem Rundkolben gut gemischt und an einem Rückflusskühler, dessen oberes Ende mit einer Wasservorlage in Verbindung stand, befestigt. Die Reaktion beginnt sofort und geht nach einigen Minuten mit grosser Heftigkeit vor sich. Die Salzsäure entwickelte sich in Strömen und wurde in der Wasservorlage aufgefangen. Das Gewicht der abgespaltenen Salzsäuremenge unterschied sich von der Berechnung um 0,2 g.

Das Reaktionsprodukt stellte eine nur schwach gelb gefärbte Flüssigkeit dar, die der fraktionierten Destillation unterworfen wurde.

Unter gewöhnlichem Druck gingen bei 125° Badtemperatur kleine Mengen $POCl_3$ über. War dieses vollständig abgetrieben, so wurde im luftverdünnten Raume weiter destilliert. Unter einem Druck von 12 mm ging eine wasserklare, stark lichtbrechende Flüssigkeit über bei einer Badtemperatur von 200°—203° und 185° innerer Temperatur.

Die Ausbeute betrug 19,09 g, was 66,4 % der Theorie entspricht. Der Rückstand betrug 8,95 gr und wurde nicht weiter berücksichtigt.

Bei nochmaliger Rektifikation im luftverdünnten Raume siedete das Chlorid unter 12 mm Druck und unter 199°—200° Badtemperatur bei 183,6°—184,2°.

Das Chlorid hat dieselben Eigenschaften, wie dasjenige der m.-Säure.

Zur Analyse wurde eine ganz konstant siedende Fraktion verwandt. Auch hier zeigten sich dieselben

Schwierigkeiten, wie sie bei dem entsprechenden Produkte der Meta-Säure beobachtet wurden. Bei Beachtung der früher geschilderten Vorsichtsmassregeln erhielt ich stimmende Zahlen.

0,47225 g Substanz ergaben mit Bleichromat verbrannt 0,5825 CO_2 und 0,0975 H_2O.

0,5271 g ergaben 0,6495 CO_2 und 0,1167 H_2O.

Die Chlor- und Phosphorbestimmung wurde durch Glühen mit CaO ausgeführt.

0,9256 g Substanz ergaben 1,387 AgCl und 0,351 $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet man die gefundenen Zahlen auf die Formel $C_8H_6O_3PCl_3$, so erhält man:

	$C_8H_6O_3PCl_3$	Gefunden:		
		1	2	3
C	33,39	33,59	33,61	—
H	2,08	2,29	2,46	—
Cl	37,04	—	—	37,01
P	10,78	—	—	10,59
O	16,71	—	—	—

Es liegt also in diesem Körper, das dem Chlorid C_6H_3 { 1 COCl, 2 $OPOCl_2$, 4 CH_3 } entsprechende Chlorid vor. Kocht man dasselbe mit H_2O, so erhält man die p.-Kresotinsäure zurück. Mit Natronlauge behandelt wird nach dem Ansäuren die Ausgangssäure gefällt.

Mit diesem Clorid wurden dieselben Reaktionen, wie bei dem m.-Chlorid augeführt.

1. Einwirkung von entwässerter Oxalsäure auf das p.-Chlorid $C_6H_3\begin{cases}1\,COCl\\2\,OPOCl_2\\5\,CH_3\end{cases}$. Darstellung des p.-Chlorcarbonylphenylmethyl-m.-phosphorsäureäthers.

20 g reines Chlorid wurden in einem Fraktionskolben, der mit einer Wasservorlage durch eine Pipette in Verbindung stand, mit 6,3 g entwässerter Oxalsäure (aequimol. Menge) in einem Paraffinbad auf 110° erwärmt. Es tritt alsbald eine lebhafte Einwirkung ein unter Entwicklung von Kohlensäure, Kohlenoxyd und Salzsäure. Nach Beginn der Reaktion, wurde das Bad entfernt, da die Gasentwickelung allzu heftig wurde, bis die Heftigkeit nachliess und alsdann bei 100° zu Ende geführt.

Das Endprodukt ist eine kaum gefärbte Flüssigkeit, die bei gewöhnlicher Temperatur zu einer weissen, krystallinischen Masse erstarrt.

Zur weiteren Reinigung wurde dasselbe der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen.

Bei einer Badtemperatur von 206°—210° und unter 14 mm Druck ging der Aether bei 185°—186° als eine wasserhelle dickflüssige, stark lichtbrechende Flüssigkeit über, welche bei gewöhnlicher Temperatur zu einer schönen, weissen Krystallmasse erstarrte.

Da ich bei dem entsprechenden Produkte der m.-Säure, bezüglich der Analysenreinheit wegen der Nähe der Siedepunkte zwischen Chlorid und Aether, ein Fall, der auch bei der p.-Methylsalicylsäure zutrifft, sehr schlechte Erfahrungen gemacht hatte, so krystallisierte ich den Ester, nach der bei der m.-Säure beschriebenen Methode, aus trockenem Aethylaether um. Auf diese Weise löste sich das neue Pro-

dukt spielend leicht und krystallisierte in prachtvollen bei 88° schmelzenden Tafeln aus. Dieselben wurden von der Mutterlauge getrennt und im luftverdünnten Raum destilliert. Der Siedepunkt hatte sich nicht verändert.

Zur Analyse wurde eine ganz konstant siedende Fraktion verwandt. Die Krystallmasse wurde in geschmolzenem Zustand, vermittelst der an dem Aufbewahrungsgefäss angeschmolzenen Kapillare, in ein trockenes, vorher gewogenes Fläschchen mit eingeschliffenem Stopfen gefüllt und in einen Exsikkator über P_2O_5 gestellt. Die gefundenen Werte stimmten mit der Berechnung.

0,3777 g ergaben mit Bleichromat verbrannt 0,573 CO_2 und 0,096 H_2O.

0,2442 g lieferten 0,3713 CO_2 und 0,0635 H_2O.

Die Chlor- und Phosphorbestimmungen wurden nach Carius ausgeführt.

0,2905 g ergaben mit CaO verbrannt 0,174 AgCl und 0,1407 $Mg_2P_2O_7$.

0,51 g ergaben für AgCl 0,3195.

Berechnet für die Formel:		Gefunden:			
$C_8H_6O_4PCl$		1	2	3	4
C	41,31	41,37	41,47	—	—
H	2,58	2,82	2,88	—	—
P	13,76	—	—	13,51	—
Cl	15,26	—	—	14,79	15,49
O	27,27	—	—	—	—

2. Einwirkung von H_2O auf das p.-Chlorid C_6H_3 (1 COCl, 2 $OPOCl_2$, 5 CH_3) Darstellung der p.-Carboxylphenylmethylorthophosphorsäure.

Wie bei dem Versuche mit dem ersten Chloride

der m.-Säure, hatte ich bei der Darstellung obengenannter Säure dieselben Schwierigkeiten zu überwinden. Ich nahm daher die Reaktion ebenso vor, wie bei dem entsprechenden Produkt der m.-Säure.

24,1 g p.-Chlorid wurden in aetherischer Lösung mit 4,72 g H_2O (3 Mol.) versetzt, worauf das Lösungsmittel allmählich abdestilliert wurde. Die Reaktion verläuft ruhig und glatt. Ist der Aether beinahe ganz entfernt, so scheidet sich ein blendend weisser, krystallinischer Körper aus, welcher beim Erkalten zu einem dicken Krystallbrei erstarrt. Derselbe wurde von der Mutterlauge getrennt, mit Aether gut gewaschen und im Vacuumexsikkator sorgfältig getrocknet.

Der Schmelzpunkt liegt bei 139,5°—140,4°. Die Ausbeute betrug 19,42 g, berechnet waren 19,59 g.

Bei Kochen mit H_2O geht der Körper in die p.-Kresotinsäure über.

NaOH und Na_2CO_3 liefern, mit der neuen Säure gekocht, nach Zusatz von HCl p.-Kresotinsäure.

Es dürfte also hier die dem Körper

$$C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} 1\ COOH \\ 2\ OP{=}\begin{array}{l} OH \\ O \\ OH \end{array} \\ 4\ CH_3 \end{array} \right.$$ entsprechende Säure vorliegen.

Das Produkt war ganz rein und lieferte auf die erwartete Formel stimmende Zahlenwerte.

0,2238 g lieferten mit Bleichromat verbrannt 0,3405 CO_2 und 0,079 H_2O.

0,246 g lieferten mit Bleichromat verbrannt 0,374 CO_2 und 0,0945 H_2O.

0,3125 g lieferten mit CaO verbrannt 0,147 $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet für die Formel:		Gefunden:		
$C_8H_9PO_6$		1	2	3
C	41,37	41,49	41,46	—
H	3,89	3,92	4,26	—
P	13,36	—	—	13,14
O	41,38	—	—	—

3. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den Körper $C_6H_3\begin{cases}1\,COCl\\2\,OPOCl_2\\5\,CH_3.\end{cases}$

25 g reines Chlorid wurden mit etwas mehr als der aequimolecularen Menge PCl_5 im geschlossenen Rohr während zwei Stunden auf 165°—170° erhitzt. Nach Verlauf dieser Zeit war alles Phosphorpentachlorid in Reaktion getreten, was eine Volumvermehrung der Flüssigkeitsmenge anzeigte, sowie der Umstand, dass bei dem Erkalten nichts mehr auskrystallisierte.

Bei dem Aufschmelzen des Rohres machte sich nur ein unbedeutender Druck bemerkbar. Das Reaktionsprodukt wurde nun der Destillation zuerst unter gewöhnlichem, später unter vermindertem Druck unterworfen.

Zunächst ging eine leichtbewegliche stark nach $POCl_3$ riechende Füssigkeit zwischen 78°—112° über. Augenscheinlich war also die Reaktion, ebenso wie bei der m.-Säure, teilweise einen anderen Weg als bei der Salicylsäure gegangen. Im luftverdünnten Raum gingen 18 verschieden siedende Fraktionen unter 13 mm Druck zwischen 183°—225° über, welche getrennt aufgefangen wurden. Da jedoch die Siedepunkte sehr nahe bei einander lagen, so ist es mir nicht gelungen, ein

analysenreines Produkt zu erhalten, welches der Formel des erwarteten Körpers $C_6H_3\begin{cases}1\,CCl_3\\2\,OPOCl_2\\5\,CH_3\end{cases}$ entsprochen hätte. Ebenso war es mir noch nicht möglich, eine, auf irgend welchen anderen Körper stimmende Berechnung aus den erhaltenen Werten zu erzielen. Es muss daher die Entwirrung dieser Reaktion einer späteren Untersuchung vorbehalten werden. Für die Vermutung, dass eine Substitution in der Seitenkette stattgefunden habe, spricht das Auftreten von Phosphortrichlorid, dagegen jedoch der sehr geringe Druck, der in den Röhren vorhanden war.

III. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Orthomethylsalicylsäure.

30 g gut getrocknete, durch Krystallisation aus H_2O gereinigte, Säure wurde mit 41 g Phosphorpentachlorid in derselben Weise, wie früher beschrieben, in Reaktion gebracht. Der Verlauf der Einwirkung war derselbe. Das Gewicht der Wasservorlage betrug vor dem Versuch 420 g, nach Beendigung desselben 434 g. Es waren also 14 g HCl abgespalten worden, berechnet waren 14,39 g.

Nach dem Gewicht der Salzsäure zu urteilen, hatte also die Reaktion den erwarteten Verlauf genommen.

Daher wurde das Produkt der fraktionierten Destillation unterworfen. Bei gewöhnlichem Druck und einer Badtemperatur von 115° ging eine leichtbewegliche Flüssigkeit über, welche sich bei der Destillation für sich leicht als $POCl_3$ erkennen liess. Die Menge desselben betrug 6 g.

Nachdem dieses entfernt war, wurde unter ver-

mindertem Druck weiter destilliert. Es zeigte sich bald, dass die überdestillierende Flüssigkeit ebenfalls $POCl_3$ war.

Inzwischen war aus der zuerst gelbgefärbten Flüssigkeit eine olivefarbene, schwer bewegliche Masse geworden. Bei weiterem Erhitzen spaltete sich immer von neuem $POCl_3$ ab.

Da also augenscheinliche Zersetzung des erwarteten Körpers stattfand, so wurde die Destillation unterbrochen. Nach dem Erkalten war die dickflüssige Masse zu einem olivefarbenen, krystallinischen und durchscheinenden Körper erstarrt, welcher sich leicht in Chloroform zu lösen schien.

Während des Lösungsprozesses jedoch fiel ein weisser, krystallinische Körper aus, welcher nach dem Trocknen den Schmelzpunkt 306°—307° zeigte.

Von der Mutterlauge wurde das Chloroform abgetrieben und der Rückstand im luftverdünnten Raum weiter destilliert. Es trat wieder $POCl_3$ auf und die Flüssigkeit verdickte sich. Beim Behandeln mit $CHCl_3$ schied sich alsdann derselbe weisse Körper aus, wie oben erwähnt. Diese Manipulation wurde so oft wiederholt, bis die Reaktionsflüssigkeit vollständig verschmierte.

Bei allen späteren Versuchen auf diesem Wege zu dem o.-Chlorcarbonylphenylmethylorthophosphorsäuredichlorid zu kommen, verliefen ebenso. Stets spaltete sich die der Bildung des erwarteten Körpers entsprechende Salzsäuremenge ab, es musste also doch der Körper intermediär entstanden sein. Da ausserdem bei späteren Destillierversuchen eine $POCl_3$ Abspaltung nur stattfand, wenn die Badtemperatur ca. 30° höher war, als der Siedepunkt von Phosphoroxychlorid, so lag es nahe anzunehmen, dass sich die

Moleküle des erwarteten Körpers unter Austritt von $POCl_3$ zu dem von Anschütz einige Tage früher gefundenen o.-Kresotid zusammenlagerten.

Diese Vermutung wurde auch später bestätigt. Das aus Chloroform umkrystallisierte Produkt wurde auf Gehalt von Krystallchloroform geprüft.

Es wurden 1,23275 g angewandt, die Abnahme betrug 0,3785 g, welche einem Gehalt von 30,70 pCt. Krystallchloroform entspricht. Berechnet war 30,79 pCt.

Ich wiederholte nun den Versuch in einem Lösungsmittel und wählte Tetrachlorkohlenstoff. Die Reaktion verlief ganz glatt. Nach Beendigung derselben wurde das Lösungsmittel im luftverdünnten Raum bei 27° — 35° innerer und 50° äusserer Temperatur abgetrieben. Es hinterblieb eine hellgelbe Flüssigkeit, die an der Luft heftig rauchte. Um dieselbe zu reinigen, stellte ich dieselbe in eine Kältemischung von Schnee und Kochsalz, worin sie zu einer schönen weissen Krystallmasse erstarrte. Bei dem Versuche dieselbe von der Mutterlauge abzupressen und so mechanisch zu reinigen, gingen die Krystalle wieder in den flüssigen Aggregatzustand über. Bei einem nochmaligen Versuche die Flüssigkeit durch Destillation zu reinigen, wiederholten sich dieselben Erscheinungen, wie vorher beschrieben.

Einige Analysen konnten mir auch keinen Aufschluss geben, welcher Körper in der Reaktionsflüssigkeit vorlag. Die Werte für C lagen zwischen 44—45 pCt., für H zwischen 3,4—3,6 pCt. Die Werte für Chlor und Phosphor differierten ausserordentlich unter einander und ergaben als Mittel für Cl = 35 pCt. und P = 10,32 pCt.

Es war mir auf keine Weise möglich, zu einem analysenreinen Produkt zu kommen.

Der Umstand der Kresotidbildung beweist, dass die Orthomethylsalicylsäure weit mehr zur Anhydridbildung befähigt ist, als die Salicylsäure selbst. Sollte meine Vermutung richtig sein, dass sich wirklich das o.-Chlorcarbonylphenylmethylorthophosphorsäuredichlorid intermediär gebildet habe, eine Annahme, die sich nur auf die Menge der, der Bildung dieses Körpers zukommenden Salzsäure stützt, so würde der Reaktionsverlauf nach folgenden Gleichungen vor sich gehen:

$$1)\ \text{o.-}C_6H_3\begin{cases}1\ COOH\\2\ OH\\3\ CH_3\end{cases} + PCl_5 = \text{o.-}C_6H_3\begin{cases}1\ COCl\\2\ OPOCl_2\\3\ CH_3\end{cases} + 2HCl$$

$$2)\ 4\ \text{o.-}C_6H_3\begin{cases}COCl\\OPOCl_2\\CH_3\end{cases} = \left[C_6H_3\begin{cases}1\ CO—\\2\ O—\\3\ CH_3\end{cases}\right]_4 + 4\ POCl_3.$$

Einwirkung von 2 Molecülen PCl_5 auf die o.-Methylsalicylsäure.

42,8 g der Säure wurden mit 80 g PCl_5 in einer Lösung von 350 cc Tetrachlorkohlenstoff am Rückflusskühler in Reaktion gebracht. Bei einigem Erwärmen ging die Reaktion glatt vor sich. Die abgespaltene Salzsäure entsprach vollständig der Berechnung.

Nach beendeter Reaktion und nachdem das Lösungsmittel abgetrieben war, hatte die Reaktionsflüssigkeit eine braunrote Farbe angenommen. In der Kälte bildeten sich schöne, weisse Krystalle, die von der Mutterlauge getrennt und getrocknet wurden.

In der Lösung war viel $POCl_3$ enthalten.

Die Krystalle schmelzen bei 80° und destillieren unter 13 mm Druck und einer Badtemperatur von 206—209° unzersetzt, konstant bei 199,4—199,8°.

Kocht man die Krystallmasse mit Wasser, so scheidet sich nach dem Erkalten o.-Methylsalicylsäure aus.

Der neue Körper liefert starke Chlor- und Phosphorreaktionen.

Es lag nun die Vermutung nahe, dass hier durch die Anwendung eines Ueberschusses von PCl_5 die Reaktion schon die zweite Phase durchlaufen hatte, dass also der intermediär entstehende Körper $C_6H_3\begin{cases}1\ COCl\\2\ OPOCl_2\\3\ CH_3\end{cases}$ durch weitere Einwirkung von PCl_5 in das zweite Chlorid: $C_6H_3\begin{cases}1\ CCl_3\\2\ OPOCl_2\\3\ CH_3\end{cases}$ übergegangen war. Diese Vermutung war begründet durch die Menge des entstandenen Phosphoroxychlorides und fand in der Analyse ihre Bestätigung.

Trotz des konstanten Siedepunktes war das Chlorid jedoch noch nicht ganz rein, was die Zahlen, welche bei der Analyse gefunden wurden, bald anzeigten. Daher wurde das Chlorid in der früher beschriebenen Weise aus trockenem Aethylaether umkrystallisiert. Aus diesem Lösungsmittel krystallisierte das Produkt in prachtvollen, prismatischen Tafeln mit aufgesetztem Doma aus, welche aber leider, wegen ihrer grossen Zersetzlichkeit, nicht gemessen werden konnten.

Nachdem die Krystalle von dem Aether sorgfältig, durch längeres Verweilen im Vakuumexsikkator über P_2O_5, getrennt worden waren, wurden dieselben wieder unter denselben Verhältnissen wie früher destilliert und zeigten denselben Siedepunkt.

0,2837 g ergaben mit Bleichromat verbrannt 0,296 CO_2 und 0,0505 H_2O.

0,4338 g ergaben 0,459 CO_2 und 0,076 H_2O.

0,393 g lieferten mit CaO verbrannt 0,8095 AgCl.

Berechnet für die Formel:

$C_8H_6O_2PCl_5$	Gefunden.		
	1.	2.	3.
C 28,05	28,45	28,75	—
H 1,75	1,97	1,94	—
P 9,06	—	—	—
Cl 51,30	—	—	50,85
O 9,35	—	—	—

Die Analysen mussten wegen der grossen Zersetzlichkeit des Körpers sehr vorsichtig ausgeführt werden, besonders musste das Einfüllen des geschmolzenen Chlorids mittelst einer Capillare mit der peinlichsten Schnelligkeit und Sorgfalt ausgeführt werden. In der ersten Zeit wurden daher immer die Werte für Chlor zu niedrig und für C zu hoch gefunden.

Der Reaktionsverlauf möge durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden.

1. $C_6H_3\begin{cases}1\,COOH\\2\,OH\\3\,CH_3\end{cases} + PCl_5 = C_6H_3\begin{cases}1\,COCl\\2\,OPOCl_2\\3\,CH_3\end{cases} + 2\,HCl$

2. $C_6H_3\begin{cases}1\,COCl\\2\,OPOCl_2\\3\,CH_3\end{cases} + PCl_5 = C_6H_3\begin{cases}1\,CCl_3\\2\,OPOCl_2\\3\,CH_3.\end{cases} + POCl_3.$

Es war nun interessant zu sehen, in welcher Weise Wasser auf dieses neue Chlorid einwirken würde.

Einwirkung von H_2O auf das Chlorid

$$C_6H_3\begin{cases}1\,CCl_3\\2\,OPOCl_2\\3\,CH_3.\end{cases}$$

Darstellung der o.-Carboxylphenylmethyl-orthophosphorsäure.

Bei diesem Versuche verfuhr ich ebenso wie bei

der Darstellung der entsprechenden Phosphorsäuren bei der m.- und p.-Methylsalicylsäure.

1,85 g Chlorid wurden in 20 g Aethyläther gelöst und mit 0,482 g H_2O versetzt. Das Lösungsmittel wurde allmählich abdestilliert, worauf das Wasser nach und nach mit dem Chlorid in Reaktion treten konnte. Nachdem der grösste Teil des Aethers abgetrieben war, spaltete sich heftig Salzsäure ab. Gegen Ende der Reaktion verläuft die Einwirkung fast plötzlich und es entsteht ein weisser, krystallinischer Körper vom Schmelzpunkt 148°—149°. Die Ausbeute war quantitativ und betrug 1,22 g. Berechnet waren 1,252 gr.

Der Körper war sofort analysenrein.

0,207 g lieferten mit Bleichromat verbrannt 0,31525 CO_2 und 0,075 H_2O.

Berechnet für die Formel:

$C_8H_9PO_6$		Gefunden
C	41,37	41,53
H	3,89	4,03
P	13,36	—
O	41,38	—

Um den Reaktionsverlauf zu erklären müsste man wissen, ob dem Chlorid die Konstitution

$C_6H_3\begin{cases}1\ CCl_3\\2\ OPOCl_2\\3\ CH_3\end{cases}$ zukommt oder die Formel $C_6H_3\begin{cases}1\ COCl\\2\ OPCl_4\\3\ CH_3\end{cases}$.

Im ersteren Fall würde die Reaktion nach folgender Gleichung verlaufen:

1. $C_6H_3\begin{cases}1\ CCl_3\\2\ POCl_2\\3\ CH_3\end{cases} + 5\,H_2O = C_6H_3\begin{cases}1\ C(OH)_3\\2\ OPO(OH)_2\\3\ CH_3\end{cases} + 5\,HCl.$

Es würde alsdann sofort eine Wasserabspaltung eintreten und zwar an dem Kohlenstoffatom, worauf

sich die entsprechende Phosphorsäure ergeben würde nach der Gleichung:

$$C_6H_3\begin{cases}1\,C\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}\\2\,OPO(OH)_2\\3\,CH_3\end{cases} - H_2O = C_6H_3\begin{cases}1\,COOH\\2\,OPO(OH)_2\\3\,CH_3.\end{cases}$$

Auf die andere Weise erklärt sich der Reaktionsverlauf nach folgenden Gleichungen:

$$1.\ C_6H_3\begin{cases}1\,COCl\\2\,OPCl_4\\3\,CH_3\end{cases} + 5\,H_2O = C_6H_3\begin{cases}1\,COOH\\2\,OP\begin{cases}OH\\OH\\OH\\OH\end{cases}\\3\,CH_3\end{cases} + 5\,HCl$$

$$2.\ C_6H_3\begin{cases}1\,COOH\\2\,OP\begin{cases}OH\\OH\\OH\\OH\end{cases}\\3\,CH_3\end{cases} - H_2O = C_6H_3\begin{cases}1\,COOH\\2\,OP\begin{cases}OH\\O\\OH\end{cases}\\3\,CH_3\end{cases}$$

Bis jetzt ist es noch nicht gelungen, den Beweis für die Richtigkeit der einen oder anderen Formel zu erbringen.

B. Einwirkung von Phosphortrichlorid auf die m.-, p.- und o.-Methylsalicylsäuren.

1. Einwirkung von PCl_3 auf die m.-Methylsalicylsäure.

Darstellung von m.-Methylsalicylophosphorigesäuremonochlorid.

Bei den ersten Versuchen zu obengenanntem Körper zu gelangen, liess ich auf trockene m.-Methylsalicylsäure eine aequimoleculare Menge PCl_3 direkt

einwirken. Hierbei erhielt ich jedoch eine geringe Ausbeute an reinem Chlorid, während die Hauptmenge verharzte und sich bei weiterem Erhitzen zersetzte. Daher ging ich folgendermassen vor.

50 g trockene Säure wurde mit 300 cc Xylol in einem Rückflusskühlerkolben zu einem Brei angerührt. Hierzu wurden 45,2 g PCl_3 gebracht und langsam erhitzt. Sobald die Temperatur des umgebenden Bades auf 145° gestiegen war, trat die Reaktion ein unter heftiger Salzsäureabspaltung. Die innere Temperatur stieg hierbei auf 124°. Nach Verlauf von 45 Minuten war die Reaktion zu Ende.

Die berechnete Salzsäuremenge betrug 24,03 g, gefunden wurden 24 g. Diese quantitative Abspaltung zeigte mir schon an, dass die Reaktion den erwarteten, durch die folgende Gleichung veranschaulichten Verlauf genommen hatte.

$$C_6H_3\begin{cases}1\ COOH\\2\ OH\\4\ CH_3\end{cases} + PCl_3 = C_6H_3\begin{cases}1\ COO\\2\ O\\4\ CH_3\end{cases}\!\!>PCl + 2\,HCl.$$

Nachdem das Xylol abdestilliert war, wurde das Reaktionsprodukt der fraktionierten Destillation im luftverdünnten Raume unterworfen.

Bei einer Badtemperatur von 165°—170°, einer inneren Temperatur von 150°—151° und unter 13 mm Druck ging eine wasserhelle, lichtbrechende Flüssigkeit über, welche bei gewöhnlicher Temperatur zu einer äusserst schönen, weissen Krystallmasse erstarrte. Nur ein geringer Theil des Destillationsproduktes verharzte. Die Ausbeute an reinem Chlorid betrug 73,52 pCt. der Theorie.

Die Krystallmasse schmilzt bei c. 45° und zersetzt sich unter Salzsäureabspaltung an feuchter Luft.

Kocht man dieselbe mit NaOH und säuert an, so fällt die ursprüngliche Säure wieder aus.

Zur Analyse wurde eine ganz reine, konstant siedende Fraktion verwandt.

0,3195 g ergaben mit Bleichromat verbrannt 0,5225 CO_2 und 0,0825 H_2O.

0,298 g lieferten mit CaO verbrannt 0,194 AgCl.

Berechnet für die Formel

$C_8H_6O_3PCl$		Gefunden	
		1.	2.
C	44,36	44,60	—
H	2,33	2,86	—
Cl	16,40	—	16,07.

Es liegt also hier allem Anschein nach der dem Salicylophosphorigesäuremonochlorid entsprechende m.-Methylsalicylsäureabkömmling vor.

Es war nun interessant zu untersuchen, ob dieses neue Produkt dasselbe Verhalten gegen Chlor und Brom zeige, wie der entsprechende Salicylsäureabkömmling.

Bei der Salicylsäure wurden seinerzeit die im Folgenden schematisch zusammengestellten Versuche ausgeführt:

$$C_6H_4\begin{cases}1\ COO\\2\ O\end{cases}PCl \begin{cases} \xrightarrow{PCl_5} C_6H_4\begin{cases}1\ COO\\2\ O\end{cases}PCl_3 \\ \xrightarrow{Cl_2} C_6H_4\begin{cases}1\ COO\\2\ O\end{cases}PCl_3 \\ \xrightarrow{Br_2} C_6H_4\begin{cases}1\ COO\\2\ O\end{cases}PBr_2Cl. \end{cases}$$

Dieselben Versuche wurden wiederholt und erhielt ich analoge Produkte.

1. Einwirkung von PCl_5 auf das Chlorid m.

$$C_6H_3\begin{cases}1\,COO\\2\,O\\4\,CH_3\end{cases}\!\!>PCl.$$

Darstellung des m.-Methylsalicylophosphorsäuretrichlorides.

19 g des neuen Chlorides wurden mit der aequimolecularen Menge PCl_5 (18,37 g) in einem Fraktionskolben in Reaktion gebracht. Bei gelinder Erwärmung tritt nach kurzer Zeit unter Verflüssigung der beiden Agentien die Einwirkung ein. Um die Reaktion etwas zu mässigen, wurde das Kölbchen etwas abgekühlt. Das neue Produkt ist eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit, die an der Luft heftig raucht. Bei der fraktionierten Destillation gingen unter gewöhnlichem Druck zunächst 10,53 g Phosphortrichlorid über; berechnet waren 12,08 g. Der Verlust erklärt sich durch etwas mangelhafte Kühlung der Vorlage.

Sodann wurde unter vermindertem Druck weiter destilliert. Unter 12 mm und einer Badtemperatur von 195°—196° ging eine wasserhelle, lichtbrechende Flüssigkeit bei 183,4°—184,2° konstant über. Die Ausbeute betrug 97,56 % der Theorie.

Da bei dem Verlauf der Reaktion keine Salzsäure auftritt, so hat augenscheinlich, wie bei der Salicylsäure, eine glatte Chloraddition unter Spaltung des Phosphorpentachlorids in PCl_3 und Cl_2 stattgefunden.

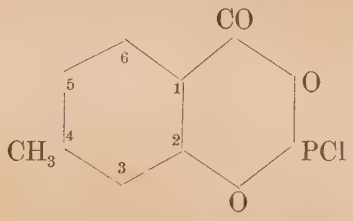
Ich liess daher trockenes Chlorgas auf das Chlorid $C_6H_3\begin{cases}COO\\O\\CH_3\end{cases}\!\!>PCl$ einwirken.

10 g Chlorid wurden in geschmolzenem Zustande der Einwirkung von Chlor ausgesetzt. Unter Erwär-

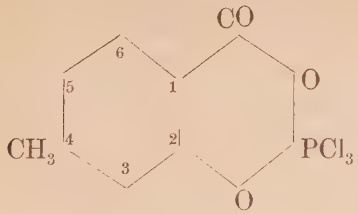
mung nahm dasselbe begierig Chlor auf. Nach beendeter Reaktion zeigte das Kölbchen mit der Substanz eine Zunahme von 3,21 g; berechnet waren 3,27 g. Es hat also eine Anlagerung von zwei Chloratomen stattgefunden. Bei der Destillation des Produktes ergab sich die Identität mit demjenigen, welches durch Einwirkung von PCl_5 auf den Körper

$C_6H_3\begin{cases}1\,COO\\2\,O\\4\,CH_3\end{cases}PCl$ erhalten wurde.

Wenn wir für das erste Chlorid die Konstitutionsformel



annehmen, so können hier zwei Möglichkeiten in Frage kommen. Entweder addiert sich das Chlor an den Phosphor und man gelangt zu dem Körper



also zu einem dem Reaktionsprodukt von PCl_5 auf m.-Methylsalicylsäure isomeren Produkt, oder es tritt eine Aufspaltung des zweiten Ringes ein und es entsteht derselbe Körper, wie bei der Phosphorpentachloridreaktion auf die m.-Säure

Obwohl der Siedepunkt nur um 1,2° verschieden ist, von demjenigen des Produktes von PCl_5 auf dieselbe Säure, so halte ich es doch für möglich, dass hier eine Isomerie vorliegt, denn die Siedepunkte sind mit der grössten Vorsicht unter denselben Verhältnissen bestimmt worden.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das erste Chlorid, sowie die Destillierbarkeit, dürften wohl eher für eine Aufspaltung sprechen.

Dagegen spricht die glatte Anlagerung von Chlor und Brom. Es ist mir jedoch noch nicht möglich gewesen, einen Beweis für die Stellung der Chloratome am Phosphor zu erbringen und meine Vermutungen stützen sich nur auf die Thatsachen, welche sich bei den entsprechenden Reaktionen der Orthomethylsalicylsäure gezeigt haben.

Hoffentlich wird es später durch Darstellung von Abkömmlingen dieser Chloride möglich werden, die Constitutionsfrage zu entscheiden.

Die Analyse lieferte stimmende Zahlen.

0,4765 g ergaben mit Bleichromat verbrannt 0,5855 CO_2 und 0,0945 H_2O.

0,343 g ergaben 0,421 CO_2 und 0,072 H_2O.

0,2183 g ergaben mit CaO verbrannt 0,32 g AgCl.

Berechnet für die Formel

$C_8H_6O_3PCl_3$	Gefunden:		
	1	2	3
C 33,39	33,51	33,47	—
H 2,08	2,20	2,33	—
Cl 37,04	—	—	36,23

Gerade wie Chlor, so verbindet sich auch Brom mit dem Chlorid $C_6H_3\begin{cases}1\ COO\\2\ O\\4\ CH_3\end{cases}PCl$ additional. Der Versuch wurde folgendermassen ausgeführt:

14,5 g des Chlorides wurden in einem Fraktionskolben unter Abkühlung nach und nach mit 10,56 g Brom (2 Mol.) versetzt. Unter starker Erwärmung, sowie Verflüssigung des Chlorides geht die Anlagerung glatt vor sich und es ergiebt sich eine gelbe schwere, ölige Flüssigkeit, die der fraktionierten Destillation im luftverdünnten Raum unterworfen wurde.

Das Bromid ging unter 13 mm, bei einer Badtemperatur von 230—235 und einer inneren Temperatur von 202—203 konstant als eine wasserklare Flüssigkeit über, welche sich aber sehr bald gelb färbt. Der Rückstand war unbedeutend und wurde eine gute Ausbeute erzielt.

Das Endprodukt ist eine dickflüssige, gelbliche Flüssigkeit, welche ungeheuer leicht zersetzlich ist. Schon bei dem Oeffnen der an dem Aufbewahrungsgefäss angeschmolzenen Kapillare spaltet sich lebhaft Chlor- und Bromwasserstoff ab. Selbst in einem gut schliessenden Exsikkator über P_2O_5 zersetzt sich der Körper unter Entwicklung von übelriechenden Dämpfen.

Kocht man denselben mit NaOH und säuert sodann an, so erhält man die m.-Methylsalicylsäure zurück. Es liegt also hier ein Beweis für die Annahme vor, dass das Brom an den Phosphor und nicht etwa in den Kern oder in die Methylgruppe eingetreten ist. Wenn nun schon letztere Annahme durch das Nichtauftreten von Bromwasserstoff genügend widerlegt wäre, so ist durch die Rückbildung der m.-Methylsalicylsäure dieselbe ganz ausgeschlossen. Anderen-

falls hätte man zu einer Bromkresotinsäure kommen müssen.

Bei den Analysen dieses Bromides musste die allergrösste Vorsicht und Schnelligkeit bei dem Einfüllen und Abwägen beobachtet werden. Die Substanz wurde in kleine Fläschchen mit eingeschliffenem Stopfen gefüllt und gewogen. Während des Einfüllens entweichen immerfort Chlor- und Bromwasserstoff. Selbst bei der grössten Vorsicht und selbst, wenn der Umstand vermieden wurde, dass Tropfen der Flüssigkeit an dem oberen, geschliffenen Teil des Fläschchens hängen blieben, zeigte sich zwischen Stopfen und Glas alsbald nach dem Einfüllen, trotzdem das Fläschchen über P_2O_5 aufbewahrt wurde, eine rotbraune Färbung, welche von freigewordenem Brom herrühren musste.

Aus allen diesen Thatsachen ist es leicht ersichtlich, dass der Anfertigung einer guten Analyse hier sehr grosse Schwierigkeiten im Wege stehen. Es waren denn auch die ersten Resultate nichts weniger wie gut oder auch nur zureichend und unterschieden sich die gefundenen Werte von der Berechnung zuweilen um 3 pCt.

Ich hatte die Halogenbestimmungen immer mit CaO ausgeführt, erhielt aber unzureichende Resultate. Daher machte ich diese Analysen nach einer Methode von Dr. Brügelmann[1]) durch Verbrennen im Sauerstoffstrom. Da mir jedoch kein ganz chlorfreier Natronkalk zur Verfügung stand, benutzte ich statt dessen gebrannten und gekörnten Marmor.

0,328 g lieferten 2 AgBr, AgCl = 0,446 g.

0,421 g lieferten 0,574 AgCl, 2 AgBr.

---

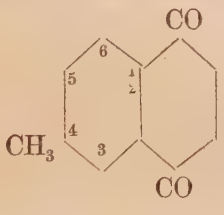
1) Zeitschrift für anal. Chemie 16, 1.

0,307 g ergaben mit Bleichromat verbrannt 0,293 CO_2 und 0,0585 H_2O.

Berechnet für die Formel $C_8H_6O_3PBr_2Cl$

		Gefunden:		
		1	2	3
C	25,53	26,03	—	—
H	1,59	2,11	—	—
Br Cl	51,91	—	51,16	51,29

Die Konstitution des Chlorides ist bis jetzt noch nicht festgestellt worden und überträgt sich diese Ungewissheit, welche bei dem Chloradditionsprodukt vorlag, auch hierauf. Jedoch halte ich es aus den bei dem Chloradditionsprodukt erörterten Gründen für wahrscheinlich, dass dem neuen Körper die Formel



zukommt.

II. Einwirkung von Phosphortrichlorid auf die Paramethylsalicylsäure. Darstellung von p.-Methylsalicylophosphorigsäuremonochlorid.

50 g aus H_2O umkrystallisierte und gut getrocknete Parasäure wurden mit 200 g Xylol zu einem Brei angerührt und mit 46 g Phosphortrichlorid (45,2 aequimol. Menge) versetzt und am Rückflusskühler erhitzt. Bei einer Badtemperatur von 130°—140° geht die Reaktion vor sich. Es tritt eine heftige Salzsäureabspaltung ein und die Säure löst sich allmählich unter

Gelbfärbung der Lösungsflüssigkeit. Während der Reaktion bilden sich geringe Mengen von harzigen Produkten, von denen die Reaktionsflüssigkeit abgegossen wurde, nachdem die Einwirkung beendet war.

Zunächst wurde nun das Xylol abdestilliert, worauf die dunkelgelb bis braun gefärbte rückständige Flüssigkeit im luftverdünnten Raume weiter erwärmt wurde.

Sobald das Paraffinbad die Temperatur von 170°—172° erreicht hatte, destillierte eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit unter 17 mm Druck und 154°—156° innerer Temperatur über, welche in der Vorlage zu schönen, weissen Krystallen erstarrte. Ein beträchtlicher Teil des Destillationsproduktes verharzte und betrug die Ausbeute nur 27 g, also 38 pCt. der Theorie. Auch bei anderen Versuchen wurden kaum bessere Ausbeuten erzielt.

Bei nochmaliger Rektifikation unter vermindertem Druck ging das Chlorid über bei einer Badtemperatur von 170°—172° und 12 mm bei 145,6°—146,4°.

Das neue Produkt ist leicht zersetzlich und spaltet an feuchter Luft Salzsäure ab.

Eine genaue Schmelzpunktbestimmung war daher nicht wohl ausführbar und konnte nur annähernd bestimmt werden. Nach meiner Beobachtung liegt derselbe bei 61° C.

Kocht man das Chlorid mit NaOH und säuert an, so fällt reine p.-Kresotinsäure aus, welche genau den Schmelzpunkt 150° zeigt.

Zur Analyse wurde eine ganz konstant siedende Fraktion verwendet, welche stimmende Zahlenwerte ergab. Bezüglich der Zersetzlichkeit zeigt dieses Chlorid dieselben Eigenschaften wie die früheren.

0,3125 g lieferten mit Bleichromat verbrannt 0,509 CO_2 und 0,0774 H_2O.

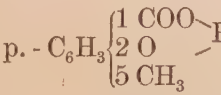
0,245 g lieferten mit Bleichromat verbrannt 0,396 CO_2 und 0,0594 H_2O.

0,4075 g mit CaO verbrannt ergaben 0,274 AgCl und 0,209 $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet für die Formel $C_8H_6O_3PCl$

		Gefunden:		
		1	2	3
C	44,36	44,42	44,08	—
H	2,33	2,75	2,69	—
P	14,32	—	—	14,33
Cl	16,40	—	—	16,58

Einwirkung von PCl_5 auf das Chlorid



15 g Chlorid wurden mit 14,5 g trockenem PCl_5 zusammen in Reaktion gebracht und erwärmt. Nach kurzer Zeit geht unter Verflüssigung der Substanzen die Einwirkung bei einer Temperatur von 105°—110° vor sich. Das Reaktionsprodukt ist eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit. Dasselbe wurde der fraktionierten Destillation unterworfen. Bei gewöhnlichem Druck ging zuerst eine leichtbewegliche Flüssigkeit über, die sich leicht als Phosphortrichlorid erkennen liess. War dieses entfernt, so hatte die Flüssigkeit eine schwarze Farbe angenommen und wurde im luftverdünnten Raume weiter destilliert.

Bei 180,8°—182,2° innerer und 190°—192° äusserer Temperatur ging unter 12 mm Druck Alles konstant über. Das Destillat ist eine wasserhelle, ölige

Flüssigkeit, welche das Licht bricht und sich leicht an feuchter Luft zersetzt. Die Reaktion verläuft quantitativ und lieferte bei diesem Versuche eine Ausbeute von 94,4 pCt. der Theorie.

Die Analyse lieferte stimmende Zahlen.

0,4205 g ergaben mit Bleichromat verbrannt 0,522 CO_2 und 0,0835 H_2O.

0,478 g lieferten 0,582 CO_2 und 0,0945 H_2O.

0,3115 g ergaben mit CaO verbrannt 0,469 AgCl.

0,262 g lieferten 0,3942 AgCl.

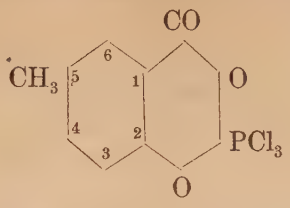
Berechnet für die Formel $C_8H_6O_3PCl_3$

		Gefunden:			
		1	2	3	4
C	33,39	33,85	33,21	—	—
H	2,08	2,20	2,19	—	—
Cl	37,04	—	—	37,17	37,14
P	10,78	—	—	—	—
O	16,71	—	—	—	—

Lässt man auf das geschmolzene p.-Methylsalicylophosphorigsäuremonochlorid trockenes Chlorgas einwirken, so wird letzteres begierig aufgenommen und man erhält eine kaum gefärbte Flüssigkeit. Dieselbe ist identisch mit dem mittelst PCl_5 erhaltenen Produkte.

Dieselben Ungewissheiten über die Konstitution des neuen Körpers walten, wie bei den entsprechenden Produkten der meta-Säure auch hier vor. Da jedoch die Siedepunkte bei dem Chlorid $C_6H_3\begin{cases}1\,COCl\\2\,OPOCl_2\\5\,CH_3\end{cases}$ sowohl, wie bei dem neuen Produkt ganz unter denselben Verhältnissen bestimmt worden sind und um 2^0—$2{,}8^0$ sich von einander unterscheiden, so bin ich geneigt, ein isomeres Chlorid anzunehmen. Im letz-

teren Falle würde also der Körper die Formel haben:



Ebenso wie das Chlor, so addiert sich auch das Brom an das Chlorid. Die Einwirkung ist nur bedeutend heftiger und muss daher für gute Kühlung gesorgt werden.

$$12{,}2\text{ g p.-}C_6H_3\begin{cases}1\ COO\\2\ O\\5\ CH_3\end{cases}PCl$$

wurden allmählich mit 9,3 g Brom (9,02 aequimol. Menge) versetzt. Unter starker Erwärmung verflüssigt sich das Chlorid unter sofortiger Entfärbung des Broms.

Nach beendeter Reaktion wurde das überschüssige Brom abgetrieben und sodann unter vermindertem Druck weiter destilliert.

Bei einer äusseren Temperatur von 225°—230° und einer inneren von 205°—207° destillierte bei 15mm Druck eine schwere, ölige, wasserhelle Flüssigkeit über, die in einer Kältemischung erstarrt und erst bei der Temperatur der Hand in den flüssigen Aggregatzustand zurückgeht.

Das Bromid ist sehr leicht zersetzlich. Mit Natronlauge liefert dasselbe nach dem Ansäuern die Parasäure zurück, woraus hervorgeht, dass eine Anlagerung stattgefunden hat.

Wegen der leichten Zersetzlichkeit und der dadurch hervorgerufenen schwierigen Handhabung des Chlorides ist es mir nicht möglich gewesen, gute Analysen zu erzielen, immerhin erhielt ich aber Zahlen,

welche die Existenz des Bromadditionsproduktes ausser Frage stellen.

0,263 g Substanz lieferten nach Brügelmann mit CaO im Sauerstoffstrom verbrannt 0,359 AgCl, Ag_2Br_2.

0,376 g lieferten auf dieselbe Weise 0,5105 AgCl, Ag_2Br_2.

0,387 g mit Bleichromat verbrannt ergaben 0,374 CO_2 und 0,0675 H_2O.

Berechnet für die Formel $C_8H_6O_3PBr_2Cl$

			Gefunden:		
			1	2	3
C	25,53		26,35	—	—
H	1,59		1,93	—	—
Cl	9,40	51,91	—	51,33	51,06
Br	42,51				

Über die Constitution walten dieselben Zweifel ob, wie bei dem Chloradditionsprodukt.

III. Einwirkung von Phosphortrichlorid auf die Orthomethylsalicylsäure.

Darstellung des o.-Methylsalicylophosphorigsäuremonochlorides.

Bei der direkten Einwirkung der trockenen Agentien auf einander wurden sehr schlechte Ausbeutungen erzielt, es wurde daher die Reaktion wieder in einer Lösung von Xylol vorgenommen.

75 g trockene o.-Methylsalicylsäure wurden mit 200 cc. Xylol zu einem Brei angerührt und nach dem Zusatz von 69 g Phosphortrichlorid am Rückflusskühler erhitzt. Die Temperatur des umgebenden Bades wurde so reguliert, dass die Siedepunktstemperatur des Xy-

lols nicht überschritten wurde. Die Einwirkung geht glatt unter heftiger Salzsäureabspaltung vor sich.

Das Chlorwasserstoffgas wurde in einer gewogenen Wasservorlage aufgefangen. Das Gewicht derselben betrug 440 g. Nach Beendigung des Versuches 475,5 g. Es hatten sich also 35,5 g Salzsäure abgespalten. Berechnet waren 36,3 g. Hiernach zu urteilen hatte also die Einwirkung den erwarteten Verlauf genommen.

Nachdem nun die Reaktionsflüssigkeit von den harzigen Produkten, welche sich immer während der Einwirkung bilden, abgegossen worden war, wurde zunächst das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand war eine gelbe Flüssigkeit, welche im luftverdünnten Raume weiter erwärmt wurde.

Bei 170°—171° äusserer und 143,6°—144° innerer Temperatur ging unter 14 mm Druck eine ziemlich grosse Menge des neuen Körpers als eine wasserhelle, lichtbrechende Flüssigkeit konstant über und erstarrte in der Vorlage zu einer blendend weissen Krystallmasse.

Ein beträchtlicher Teil des Destillationsproduktes verschmierte. Immerhin wurden aber 50 g an vollständig reinem Chlorid erzielt, was einer Ausbeute von 36 pCt. der Theorie entspricht.

Mit H_2O gekocht geht das Chlorid in die entsprechende Methylsalicylsäure zurück.

Mit NaOH zersetzt es sich leicht, besonders beim Erwärmen und liefert beim Ansäuern ebenfalls die o.-Methylsalicylsäure zurück.

Der Schmelzpunkt des neuen Chlorides liegt bei ca. 36°—37°. Eine genaue Bestimmung war bei der leichten Zersetzlichkeit des Körpers nicht gut ausführbar.

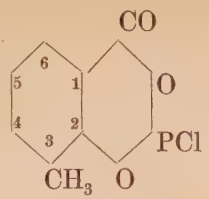
Zur Analyse wurde eine konstant siedende Fraktion verwendet.

0,2535 g lieferten mit Bleichromat verbrannt 0,4145 CO_2 und 0,06425 H_2O.

0,373 g lieferten mit CaO verbrannt 0,241 AgCl.

Berechnet für die Formel		Gefunden:	
$C_8H_6O_3PCl$		1	2
C	44,36	44,59	—
H	2,33	2,81	—
Cl	16,40	—	15,95.

Ist die von Anschütz und Emery für das entsprechende Salicylsäureprodukt angenommene Formel richtig, so würde diesem neuen Chlorid die Konstitutionsformel:



zukommen.

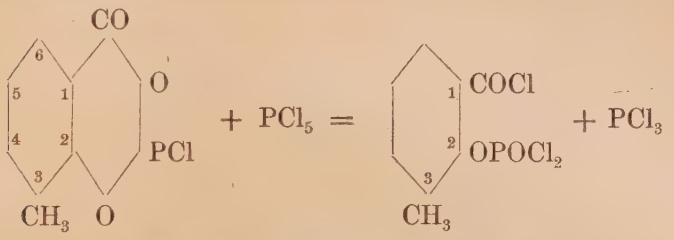
Da es nicht gelungen war mit PCl_5 und o.-Methylsalicylsäure das Chlorid C_6H_3 { 1 COCl, 2 $OPOCl_2$, 3 CH_3 } zu erhalten, so war es interessant zu sehen, in welcher Weise Phosphorpentachlorid auf das Chlorid C_6H_3 { 1 COO—PCl, 2 O, 3 CH_3 } einwirken würde.

Einwirkung von PCl_5 auf das o.-Methylsalicylophosphorigesäuremonochlorid.

7 g des neuen Chlorides wurden in einem mit einem Rückflusskühler verbundenen Fraktionskölbchen

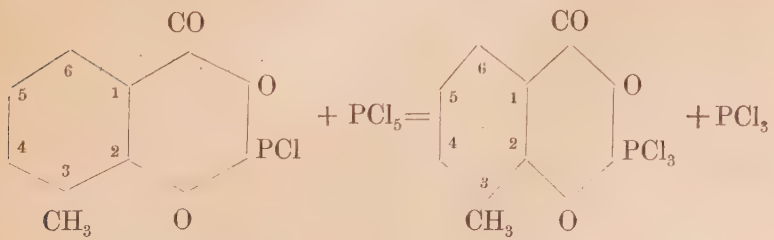
mit 6,96 g PCl_5 langsam erwärmt. Schon bei geringem Erwärmen tritt die Reaktion ganz glatt ein. Nachdem dieselbe beendet war, destillierte ich zunächst das entstandene Phosphortrichlorid ab. Die Menge desselben entsprach der Berechnung und konnte ich daher schon sehen, dass die Reaktion den erwarteten Verlauf, wie bei den beiden vorher beschriebenen Säuren genommen hatte.

Es waren nun auch hier zwei Möglichkeiten vorhanden. Erstens konnte eine Aufspaltung des zweiten Rings stattgefunden haben, wie es nachstehende Gleichung veranschaulichen möge:



In diesem Falle hätte bei der Destillation unter Austritt von Phosphoroxychlorid eine Zusammenlagerung der Moleküle zum o.-Kresotid stattfinden müssen, nach den früher gemachten Erfahrungen.

Zweitens konnte eine Anlagerung der zwei Chloratome an den Phosphor, eine Addition unter Belassung des zweiten Ringes, eingetreten sein. Den letzteren Fall möge die folgende Gleichung erläutern:



Ein anderer Fall war nicht gut denkbar, da keine Salzsäure aufgetreten war.

Es wurde daher das von dem PCl_3 befreite Reaktionsprodukt unter stark vermindertem Druck erwärmt. Alsbald ging Alles bei einer Badtemperatur von 199°—202° und einer inneren Temperatur von 185,6°—186,2° bei 12 mm Druck konstant über, ohne die geringste Phosphoroxychloridabspaltung oder o.-Kresotidbildung.

Die Ausbeute betrug 99,82 pCt. der Theorie.

Das Endprodukt ist eine wasserhelle, lichtbrechende Flüssigkeit, welche sich schon an der feuchten Luft zersetzt.

Mit NaOH gekocht bildet des Chlorid nach dem Ansäuern o.-Methylsalicylsäure zurück.

Die Analyse lieferte stimmende Zahlen.

0,222 g lieferten mit Bleichromat verbrannt 0,2745 CO_2 und 0,045 H_2O.

0,264 g ergaben 0,326 CO_2 und 0,057 H_2O.

0,245 g lieferten mit CaO verbrannt 0,3662 AgCl.

Berechnet für die Formel:		Gefunden:		
$C_8H_6O_3PCl_3$		1	2	3
C	33,39	33,73	33,70	—
H	2,08	2,25	2,40	—
C	37,04	—	—	36,89

Es hat also allem Anschein nach keine Aufspaltung des zweiten Ringes stattgefunden, sondern eine Anlagerung von 2 Chloratomen an den Phosphor.

Für den letzteren Fall spricht die Addition von Chlor an das Chlorid $C_6H_3\begin{cases}COO\\O\\CH_3\end{cases}PCl$.

5 g Chlorid wurden in einem Fraktionskolben

geschmolzen und der Einwirkung von trockenem Chlorgas ausgesetzt. Letzteres wurde energisch absorbiert und zeigte das Kölbchen eine Gewichtszunahme von 1,57 g; was der Aufnahme von 2 Chloratomen entspricht. Berechnet waren 1,63 g.

Es würde also hier ein Isomeres, von dem bei der Einwirkung von PCl_5 auf o.-Methylsalicylsäure intermediär entstehenden Chlorid o.-C_6H_3 $\begin{cases} 1\,COCl \\ 2\,OPOCl_2 \\ 3\,CH_3 \end{cases}$ vorliegen. Die vollständige experimentelle Bestätigung muss jedoch einer späteren Untersuchung bewahrt bleiben.

Gerade wie Chlor, so addiert sich auch Brom. 10,3 g o.-C_6H_3 $\begin{cases} 1\,COO \\ 2\,O \\ 3\,CH_3 \end{cases}$ $>PCl$ wurden unter Abkühlung allmählich mit 7,62 g Brom (2 Molecüle) versetzt. Es tritt eine starke Erwärmung ein und das Brom löst sich in dem Chlorid zu einer schwach gelben Flüssigkeit.

Bei der Destillation im luftverdünnten Raum färbt sie sich rotbraun und geht schliesslich bei 225°—230° äusserer und 200°—202° innerer Temperatur unter 15 mm Druck konstant über.

Das Endprodukt ist eine ungeheuer leicht zersetzliche, wasserhelle, ölige Flüssigkeit. Mit NaOH gekocht bildet sich nach dem Ansäuren o.-Methylsalicylsäure zurück, ein Beweis für die Thatsache, dass das Halogen sich an den Phosphor angelagert hat.

Allem Anschein nach würde diesem neuen Körper die Formel C_6H_3 $\begin{cases} 1\,COO \\ 2\,O \\ 3\,CH_3 \end{cases}$ $>PBr_2Cl$ entsprechen.

0,328 g ergaben mit Bleichromat verbrannt 0,3135 CO_2 und 0,0585 H_2O.

0,2393 g ergaben nach Brügelmann mit CaO verbrannt 0,3269 $AgClAg_2Br_2$.

0,7158 g lieferten nach deselben Methode 0,983 $AgClAg_2Br_2$.

Berechnet für die Formel			Gefunden:		
$C_8H_6O_3PBr_2Cl$			1	2	3
C	25,53		26,07	—	—
H	1,59		1,98	—	—
Cl	9,40	51,91	—	51,39	51,66
Br	42,51				

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Chlorid $C_6H_3\begin{cases}1\ COO\\2\ O\\3\ CH_3\end{cases}PCl_3$.

Bei der Einwirkung von zwei Molekülen PCl_5 auf die o.-Methylsalicylsäure war man zu dem Körper gelangt $C_6H_3\begin{cases}1\ CCl_3\\2\ OPOCl_2\\3\ CH_3\end{cases}$ Es war nun interessant zu untersuchen, ob bei der Einwirkung von PCl_5 auf das Chlorid $C_6H_3\begin{cases}1\ COO\\2\ O\\3\ CH_3\end{cases}PCl_3$ derselben oder ein isomerer Körper entstehen würde.

Es wurden daher 15,5 g des letzteren Chlorides mit 11,25 g PCl_5 (aequimol. Menge) im geschlossenen Rohr während 2—3 Stunden auf 165 °—170 ° erhitzt. Nach Verlauf dieser Zeit war die Reaktion beendigt. Nach dem Erkalten wurde das Rohr geöffnet und machte sich ein bedeutender Druck bemerkbar, welcher von Salzsäure herrührte, die sich während der Reaktion gebildet hatte.

Die Reaktion hatte also nicht den erwarteten Verlauf genommen, sondern es hatte wahrscheinlich auch eine Substitution in der Seitenkette stattgefunden.

Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck ging bei 78 °—98 ° eine leichtbewegliche Flüssigkeit über, welche aus einem Gemisch von PCl_3 und $POCl_3$ bestand.

Nachdem dieses abgetrieben war, wurde im luftverdünnten Raume weiter destilliert. Es ist mir jedoch nicht gelungen, eine konstant siedende Fraktion zu erhalten, da die Siedepunktstemperatur immer stieg, trotzdem die Badtemperatur dieselbe blieb. Es wurde daher dieser Versuch nicht weiter verfolgt.

Zum Schlusse lasse ich noch eine übersichtliche Zusammenstellung der von mir erhaltenen Resultate folgen.

A. Einwirkung von PCl_5 auf die Ortho-, Meta- und Paramethylsalicylsäure.

I. PCl_5 auf die o.-Methylsalicylsäure.

1. o.-Kresotid.

$$\left[C_6H_3\begin{cases}1\,CO— \\ 2\,O— \\ 3\,CH_3\end{cases}\right]_4$$ vom Schmelzpunkt 293 °—295 °.

2. o.-Trichlorcarbonylphenylmethylorthophosphorsäuredichlorid.

$$C_6H_3\begin{cases}1\,CCl_3 \\ 2\,OPOCl_2 \\ 3\,CH_3\end{cases}$$

Siedepunkt: 199,4 °—199,8 °.
Badwärme: 206 °—209 °.
Druck: 13 mm.

3. o.-Carboxylphenylmethylorthophosphorsäure.

$$C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} 1\ COOH \\ 2\ OP{=}O{<}^{OH}_{OH} \\ 3\ CH_3 \end{array} \right. \quad \text{Schmelzpunkt: } 148^0\text{—}149^0.$$

II. PCl_5 auf die m.-Methylsalicylsäure.

1. m.-Chlorcarbonylphenylmethylorthophosphorsäure-dichlorid.

$$C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} 1\ COCl \\ 2\ OPOCl_2 \\ 4\ CH_3 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{Siedepunkt: } 184{,}6^0\text{—}185{,}4^0. \\ \text{Badwärme: } 199^0. \\ \text{Druck: } 12\ \text{mm.} \end{array}$$

2. m.-Chlorcarbonylphenylmethylphosphorsäureaether.

$$C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} 1\ COCl \\ 2\ OPO_2 \\ 4\ CH_3 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{Schmelzpunkt: ca. } 77^0. \\ \text{Siedepunkt: } 195{,}4^0\text{—}196{,}2^0. \\ \text{Badwärme: } 215^0\text{—}220^0. \\ \text{Druck: } 14\ \text{mm.} \end{array}$$

3. m.-Carboxylphenylmethylorthophosphorsäure.

$$C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} 1\ COOH \\ 2\ OP{=}O{<}^{OH}_{OH} \\ 4\ CH_3 \end{array} \right. \quad \text{Schmelzpunkt: } 150^0.$$

III. PCl_5 auf die p.-Methylsalicylsäure.

1. p.-Chlorcarbonylphenylmethylorthophosphorsäure-dichlorid.

$$C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} 1\ COCl \\ 2\ OPOCl_2 \\ 5\ CH_3 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{Siedepunkt: } 183{,}6^0\text{—}184{,}2^0. \\ \text{Badwärme: } 199^0\text{—}200^0. \\ \text{Druck: } 12\ \text{mm.} \end{array}$$

2. p.-Chlorcarbonylphenylmethylphosphorsäureaether.

$$C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} 1\ COCl \\ 2\ OPO_2 \\ 5\ CH_3 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{Schmelzpunkt: } 88^0. \\ \text{Siedepunkt: } 185^0\text{—}186^0. \\ \text{Badwärme: } 206^0\text{—}210^0. \\ \text{Druck: } 14\ \text{mm.} \end{array}$$

3. p.-Carboxylphenylmethylorthophosphorsäure.

C_6H_3 { 1 COOH; 2 $OP{=}O{<}^{OH}_{OH}$; 5 CH_3 } Schmelzpunkt: 139 °—140 °.

B. Einwirkung von Phosphortrichlorid auf die Ortho-, Meta- und Paramethylsalicylsäure.

I. PCl_3 auf o.-Methylsalicylsäure.

1. o.-Methylsalicylophosphorigesäuremonochlorid.

C_6H_3 { 1 COO$\diagdown$PCl; 2 O $\diagup$; 3 CH_3 } Schmelzpunkt: 36 °—37 °. Siedepunkt: 143,6 °—144 °. Badwärme: 170 °—171 °. Druck: 14 mm.

2. o.-Methylsalicyloorthophosphorsäuretrichlorid.

C_6H_3 { 1 COO$\diagdown$$PCl_3$; 2 O $\diagup$; 3 CH_3 } Siedepunkt: 185,6 °—186,2 °. Badwärme: 199 °—202 °. Druck: 12 mm.

3. o.-Methylsalicyloorthophosphorsäuremonochloriddibromid.

C_6H_3 { 1 COO$\diagdown$$PBr_2Cl$; 2 O $\diagup$; 3 CH_3 } Siedepunkt: 200 °—202 °. Badwärme: 225 °—227 °. Druck: 15 mm.

II. PCl_3 auf die m.-Methylsalicylsäure.

1. m.-Methylsalicylophosphorigesäuremonochlorid.

C_6H_3 { 1 COO$\diagdown$PCl; 2 O $\diagup$; 4 CH_3 } Schmelzpunkt: 45 °. Siedepunkt: 150 °—151 °. Badwärme: 165 °—170 °. Druck: 13 mm.

2. m.-Methylsalicylophosphorsäuretrichlorid.

C_6H_3 { 1 COO$\diagdown$$PCl_3$; 2 O $\diagup$; 4 CH_3 } Siedepunkt: 183,4 °—184,2 °. Badwärme: 195 °—196 °. Druck: 12 mm.

3. m.-Methylsalicylophosphorsäuremonochloriddibromid.

C_6H_3 { 1 COO > PBr_2Cl ; 2 O ; 4 CH_3 }

Siedepunkt: 202°—203°.
Badwärme: 230°—235°.
Druck: 13 mm.

III. PCl_3 auf p.-Methylsalicylsäure.

1. p.-Methylsalicylophosphorigesäuremonochlorid.

C_6H_3 { 1 COO > PCl ; 2 O ; 5 CH_3 }

Siedepunkt: 145,6°—146,4°.
Badwärme: 170°—172°.
Druck: 12 mm.
Schmelzpunkt: 61°.

2. p.-Methylsalicylophosphorsäuretrichlorid.

C_6H_3 { 1 COO > PCl_3 ; 2 O ; 5 CH_3 }

Siedepunkt: 180,8°—182,2°.
Badwärme: 190°—192°.
Druck: 12 mm.

3. p.-Methylsalicylophosphorsäuremonochloriddibromid.

C_6H_3 { 1COO > PBr_2Cl ; 2O ; 5CH_3 }

Siedepunkt: 205°—207°.
Badwärme: 225°—230°.
Druck: 15 mm.

Tabellarische Zusammenstellung I.

Formel	Name	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Druck	Badwärme
1. $\left\{ C_6H_3 \begin{cases} 1\ CO\_ \\ 2\ O\_ \\ 3\ CH_3 \end{cases} \right\}_4$	Orthokresotid.	293°—295°	—	—	—
2. $C_6H_3 \begin{cases} 1\ CCl_3 \\ 2\ OPOCl_2 \\ 3\ CH_3 \end{cases}$	o.-Trichlorcarbonylphenylmethyl-orthophosphorsäuredichlorid.	80°	199,4°—199,8°	13 mm	206°—209°
3. $C_6H_3 \begin{cases} 1\ COOH \\ 2\ OPO(OH)_2 \\ 3\ CH_3 \end{cases}$	o.-Carboxylphenylmethylorthophosphorsäure.	148°—149°	—	—	—
4. $C_6H_3 \begin{cases} 1\ COCl \\ 2\ OPOCl_2 \\ 4\ CH_3 \end{cases}$	m.-Chlorcarbonylphenylmethylorthophorsäuredichlorid.	—	184,6°—185,4°	12 mm	199°
5. $C_6H_3 \begin{cases} 1\ COCl \\ 2\ OPO_2 \\ 4\ CH_3 \end{cases}$	m.-Chlorcarbonylphenylmethylmetaphosphorsäureaether.	77°	195,4°—196,2°	14 mm	215°—220°
6. $C_6H_3 \begin{cases} 1\ COOH \\ 2\ OPO(OH)_2 \\ 4\ CH_3 \end{cases}$	m.-Carboxylphenylmethylorthophosphorsäure.	150°	—	—	—
7. $C_6H_3 \begin{cases} 1\ COCl \\ 2\ OPOCl_2 \\ 5\ CH_3 \end{cases}$	p.-Chlorcarbonylphenylmethylorthophosphorsäuredichlorid.	—	183,6°—184,2°	12 mm	199°—200°
8. $C_6H_3 \begin{cases} 1\ COCl \\ 2\ OPO_2 \\ 5\ CH_3 \end{cases}$	p.-Chlorcarbonylphenylmethylmetaphosphorsäureaether.	88°	185°–186°	14 mm	206°—210°
9. $C_6H_3 \begin{cases} 1\ COOH \\ 2\ OPO(OH)_2 \\ 2\ CH_3 \end{cases}$	p.-Carboxylphenylmethylorthophosphorsäure.	139°—140°	—	—	—

Tabellarische Zusammenstellung II.

Formel	Name	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Druck	Badwärme
10. $C_6H_3\begin{cases}1\ COO\\2\ O\\3\ CH_3\end{cases}PCl$	o.-Methylsalicylophosphorigesäuremonochlorid.	36°—37°	143,6°—144°	14 mm	170°—171°
11. $C_6H_3\begin{cases}1\ COO\\2\ O\\3\ CH_3\end{cases}PCl_3$	o.-Methylsalicyloorthophosphorsäuretrichlorid.	—	185,6°—186,2°	12 mm	199°—202°
12. $C_6H_3\begin{cases}1\ COO\\2\ O\\3\ CH_3\end{cases}PClBr_2$	o.-Methylsalicyloorthoposphorsäuremonochloriddibromid.	—	200°—202°	15 mm	225°—227°
13. $C_6H_3\begin{cases}1\ COO\\2\ O\\4\ CH_3\end{cases}PCl$	m.-Methylsalicylophosphorigesäuremonochlorid.	45°	150°—151°	13 mm	165°—170°
14. $C_6H_3\begin{cases}1\ COO\\2\ O\\4\ CH_3\end{cases}PCl_3$	m.-Methylsalicylophosphorsäuretrichlorid.	—	183,4°—184,2°	12 mm	195°—196°
15. $C_6H_3\begin{cases}1\ COO\\2\ O\\4\ CH_3\end{cases}PClBr_2$	m.-Methylsalicyloorthophosphorsäuremonochloriddibromid.	—	202°—203°	13 mm	230°—235°
16. $C_3H_3\begin{cases}1\ COO\\2\ O\\5\ CH_3\end{cases}PCl$	p.-Methylsalicylophosphorigesäuremonochlorid.	61°	145,6°—146,4°	12 mm	170°—172°
17. $C_6H_3\begin{cases}1\ COO\\2\ O\\5\ CH_3\end{cases}PCl_3$	p.-Methylsalicyloorthophosphorsäuretrichlorid.	—	180,8°—182,2°	12 mm	190°—192°
18. $C_6H_3\begin{cases}1\ COO\\2\ O\\5\ CH_3\end{cases}PClBr_2$	p.-Methylsalicyloorthophosphorsäuremonochloriddibromid.	—	205°—207°	15 mm	225°—230°

Lebenslauf.

Geboren wurde ich, Ernst Schroeder, am 30. Januar 1869 zu Grenzhausen, Unterwesterwald, als Sohn des Fabrikanten Julius Schroeder und seiner Gemahlin Albertine, geb. Zeppenfeld, evangelischer Konfession. Im Frühjahr 1873 siedelten meine Eltern nach Oberlahnstein am Rhein über, wo ich im Herbst 1875 in die Septima der dortigen höheren Bürgerschule, späteren Realprogymnasiums, eintrat. Dieser Anstalt gehörte ich bis Ostern 1885 an, worauf ich in die Prima des Wiesbadener Realgymnasiums eintrat. Ostern 1887 verliess ich diese Anstalt mit dem Zeugnis der Reife und bezog die Universität Tübingen, um mich dem Studium der Naturwissenschaften zu widmen.

Herbst 1888 trat ich als Einjährig-Freiwilliger in das Königin Augusta Garde-Grenadier-Regiment Nr. 4 zu Coblenz ein, um meiner militärischen Dienstpflicht zu genügen. Nach Ableistung derselben setzte ich meine Studien im Herbst 1889 auf der Universität Bonn weiter fort, welcher Hochschule ich bis zu meinem Examen angehörte.

Meine Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten in Tübingen:

Braun, Lellmann, Pfeffer, Meyer, Seubert;

in Bonn:

Anschütz, Bredt, Emery, Hertz, Kekulé, Klinger, Martius.